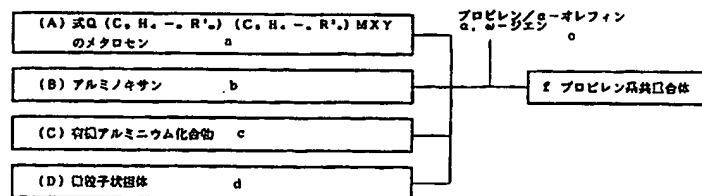




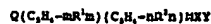
(51) 国際特許分類6 C08F 210/06, 297/08, 4/642	A1	(11) 国際公開番号 WO99/11680  (43) 国際公開日 1999年3月11日(11.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03945  (22) 国際出願日 1998年9月3日(03.09.98)  (30) 優先権データ 特願平9/239713 1997年9月4日(04.09.97) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 潮田 勉(USHIODA, Tsutomu)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 斉藤 純(SAITO, Jun)[JP/JP] 〒299-1163 千葉県君津市笠師2丁目20番3号 Chiba, (JP) 筒井元武(TSUTSUI, Mototake)[JP/JP] 〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸通り1963番地の4 Chiba, (JP) 安田吉豊(YASUDA, Yoshitoyo)[JP/JP] 〒290-0056 千葉県市原市五井6358番地の1 Chiba, (JP)	藤田浩之(FUJITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒290-0035 千葉県市原市松ヶ島302-4 6街区13号 Chiba, (JP) 大木義之(OHGI, Yoshiyuki)[JP/JP] 〒289-1732 千葉県山武郡横芝町横芝2417番地の3 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 庄子幸男(SHOJI, Sachio) 〒113-0033 東京都文京区本郷二丁目22番3号 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: PROPYLENE COPOLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 プロピレン系共重合体およびその製造方法



a ... (A) metallocene represented by the formula:



b ... (B) aluminosilane

c ... (C) organoaluminum compound

d ... (D) particulate carrier

e ... propylene/α-olefin

α, ω-diene

f ... propylene copolymer

#### (57) Abstract

A propylene copolymer which exhibits high stereoregularity, is remarkably lowered in the non-stereoregular portion content of the copolymer, and has a narrow molecular weight distribution, high melt tension, excellent heat stability, a low MFR and excellent particle properties; and a process for the production thereof with a specific metallocene catalyst, which can be carried out even at a practical polymerization temperature. The process is characterized by copolymerizing propylene with an α, ω-diene by the use of a supported catalyst comprising the following compounds (A), (B), (C) and (D) as the main components at a temperature of 45 °C or above: compound (A): a specific metallocene represented by the formula:  $Q(C_5H_4-mR^1m)(C_5H_4-nR^2n)MXY$ , compound (B): an aluminosilane, compound (C): an organoaluminum compound, and compound (D): a particulate carrier. The propylene copolymer is a highly stereoregular one characterized also in that the content of stereoirregular units formed by the 2,1-addition of propylene monomers based on all the propylene monomers introduced is regulated to be within a specific range.

(57)要約

特定のメタロセン触媒系を用いて、実用的な重合温度においても高い立体規則性を有し、かつポリマー中の異種結合量が高度に制御され、分子量分布が狭くかつ溶融張力が高く、かつ熱安定性を有し、さらには低いMFRかつ粒子性状の優れたプロピレン系共重合体およびその製造方法を提供する。

その特徴は、下記に示した化合物(A)、(B)、(C)および(D)を主成分とする担持型触媒系を用いて、45℃以上の温度で $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを共重合させたプロピレン系共重合体を製造することにある。

化合物(A):  $Q(C_5H_4 - mR^1_m)(C_5H_4 - nR^2_n)$

MX Yで表される特定のメタロセン

化合物(B): アルミノキサン

化合物(C): 有機アルミニウム化合物

化合物(D): 微粒子状担体

本発明のプロピレン共重合体は、高立体規則性で、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が特定の範囲に規定されていることも重要な特徴である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## プロピレン系共重合体およびその製造方法

### 技術分野

本発明は、プロピレン系共重合体およびその製造方法に関するもので  
5 あって、より詳しくは、特定のメタロセン触媒系を用いて、実用的な重  
合温度においても高い立体規則性を有し、かつポリマー中の異種結含量  
が高度に制御され、分子量分布が狭くかつ溶融張力が高く、かつ熱安定  
性を有し、さらには低いMFRかつ粒子性状の優れたプロピレン系共重  
合体およびその製造方法に関する。

10

### 背景技術

ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン（共）重合体は、機械  
的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有  
用なため各成形分野に広く用いられている。これらのオレフィン（共）  
15 重合体は、従来は主として三塩化チタンや四塩化チタンあるいはこれら  
を塩化マグネシウム等の担体に担持した遷移金属触媒成分と有機アルミ  
ニウム化合物を組み合わせた、いわゆるチーグラー・ナッタ系の触媒を  
用いてオレフィンを（共）重合させることによって製造されてきた。

一方、近年では従来の触媒系とは異なるメタロセンとアルミノキサン  
20 を組み合わせてなる触媒系を用いてオレフィンを（共）重合してオレ  
フィン（共）重合体が製造されている。このメタロセン系触媒を用いて得  
られたオレフィン（共）重合体は分子量分布が狭く、また共重合体の場  
合にはコモノマーが均一に共重合されていることから、従来より均質な  
オレフィン（共）重合体が得られることが特徴となっている。しかしな  
25 がら、これらのメタロセン系触媒を用いて得られたオレフィン（共）重

合体は、従来触媒系を用いて得られたオレフィン（共）重合体に比較して溶融張力が低く、用途分野によっては使用が制限されることもある。

ポリプロピレンの溶融張力および結晶化温度を高める方法として、溶融状態下において、ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法（特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等）、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素存在下で反応させて、自由端長鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法（特開平2-298536号公報）等が開示されている。

10 また、溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

そのような例としては、例えば、超高分子量ポリプロピレン2ないし  
15 30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法（特公昭61-28694号公報）、多段重合法により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート（特公平1-12770号公報）、高粘度平均分子量のポリエチレンを1ないし10  
20 重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポリエチレンからなるポリエチレン組成物を溶融混練法、若しくは多段重合法によって製造する方法（特公昭62-61057号公報）、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段重合法により、極限粘度が20dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量%未満重合させるポ  
25 リエチレンの重合方法（特公平5-79683号公報）、1-ブテンや

## 3

4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器により多段重合法により、極限粘度が15 dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.1ないし5重量%重合させるポリエチレンの重合方法（特公平7-8890号公報）等が知られている。

さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高溶融張力を有するポリプロピレンを製造する方法（特開平5-222122号公報）および同様の触媒成分を用い予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が20 dl/g以上のポリエチレンを含有する予備重合触媒を用いる高溶融張力を有する直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）を製造する方法（特開平4-55410号公報）が知られている。

また、メタロセン触媒系を使用した場合の溶融張力を向上させる試みとしては、1.0重量%以上の水を含有するシリカ担体、メタロセン、メチルアルミノキサンおよびトリイソブチルアルミニウムからなる触媒を使用する方法（特開平5-140224号公報、特開平5-140224号公報）、2種類のメタロセンを触媒成分として使用する方法（特開平5-255436号公報、特開平5-255437号公報、特開平6-206939号公報）、およびモンモリロナイトをメタロセン触媒系に使用する方法（特開平7-188317号公報、特開平7-188336号公報）等が提案されている。

しかしながら、従来触媒系における、これら種々の組成物やそれらの製造方法においては、ポリオレフィンの190℃における測定条件下でのある程度の溶融張力の向上は認められるものの、200℃以上の使用

条件下における溶融張力の向上、架橋助剤による臭気の残留、結晶化温度、溶融張力以外の物性の熱安定性など改善すべき点も残っている。

また、メタロセン触媒系における、上記の提案されている方法はポリオレフィンの190℃における測定条件下でのある程度の溶融張力の向上は認められるものの、それ以上の温度、例えば、200℃以上の使用条件下における溶融張力は必ずしも十分なものではなく、その向上が望まれている。

最近、メタロセン系触媒を用いた非共役ジエンとプロピレン等との共重合体の例が報告されている。例えば、特開平5-222251号公報、特開平5-222121号公報等が挙げられる。ところが、これらの例の実施例にはメタロセン系触媒を用いた例がないため、メタロセン系触媒を用いた場合の効果については推定するしかないが、これらの例で用いられているメタロセン系触媒を用いて、実用的な重合温度である45℃以上で重合して得られたプロピレン共重合体は立体規則性が低く、また分子量も不十分であり、加えて溶融張力も不十分のため実用に供し得るものではない。

また、特開平7-138327号公報においても、プロピレンとエチレンと $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンの共重合の例が報告されているが、重合温度は実用的な重合温度である45℃以上の重合温度よりも低く、さらに得られている共重合体の分子量も極端に低い。さらに、触媒系が担体上に担持されていないため、実用的なプロセスでの大量生産は困難である。

さらに、特開平8-92317号公報においても、プロピレンと多価エンとの共重合の例が報告されている。しかしながら、重合温度は、実用的な重合温度である45℃以上の重合温度よりも低い。また、得られている重合体の立体規則性は、例に示されている25℃の重合温度では

高いものの、45℃以上の重合温度では低い。また、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合も、1.0%を上回り、高度に立体規則性の制御がなされているとはいえない。また、さらには触媒系が担体上に担持されていないため、実用  
5 的なプロセスでの大量生産は困難である。

また、上記に示したメタロセン触媒系を用いて $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンとプロピレン等との共重合体の熱安定性については全く開示されていない。

そこで、本発明の目的は、実用的な重合温度においても高い立体規則性を有し、かつポリマー中の異種結合量が高度に制御され、分子量分布  
10 が狭くかつ熔融張力が高く、かつ熱安定性を有し、さらには低いMFRかつ粒子性状の優れたプロピレン系共重合体およびその製造法を提供することにある。

#### 発明の開示

15 本発明は、前記目的を達成するために提案されたものであって、特定の触媒系を用いてプロピレンと少量の $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを共重合することに重要な特徴がある。

すなわち、本発明によれば、融点が147℃ないし160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不  
20 規則単位の割合が0.05ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるプロピレンと $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンのランダム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体が提供される。

また、本発明によれば、融点が152℃ないし160℃である上記ブ  
25 ロピレン系共重合体が提供される。

また、本発明によれば、融点が100℃ないし160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるエチレン  
5 若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%含有するプロピレン系ランダム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体を提供される。

また、本発明によれば、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの  
10 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、1段目でホモポリプロピレンまたはエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%含有するプロピレン系ランダム共重合体を重合  
15 した後、二段目で逐次的にプロピレンとエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、30ないし80重量%共重合させて得られるゴム成分を5ないし70重量%重合して得られるプロピレン系ブロック共重合体を主成分とし、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンが、1段目および/または2段目にランダムに  
20 共重合されているプロピレン系共重合体を提供される。

また、本発明によれば、 $\alpha$ -オレフィンが、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群より選ばれた少なくとも1種である上記プロピレン系共重合体を提供される。

また、本発明によれば、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンが、1, 5-ヘキサジエン、  
25 1, 7-オクタジエンおよび1, 9-デカジエンからなる群より選ばれ



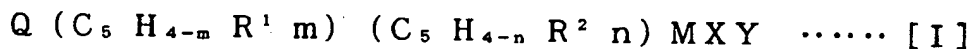
た少なくとも1種である上記プロピレン系共重合体が提供される。

また、本発明によれば、 $\alpha$ ， $\omega$ -ジエンが、1，9-デカジエンである上記プロピレン系共重合体が提供される。

また、本発明によれば、 $\alpha$ ， $\omega$ -ジエンの含有量が、0.01重量%  
5 以上0.05重量%未満である上記プロピレン系共重合体が提供される。

また、本発明によれば、下記に示した化合物(A)、(B)、(C)  
および(D)を主成分とする触媒系を用いて45℃以上の温度にて重合  
することを特徴とする上記プロピレン系共重合体の製造方法が提供され  
10 る。

化合物(A)：下記一般式[I]で表される遷移金属化合物



[式中、 $(C_5H_4-mR^1m)$  および  $(C_5H_4-nR^2n)$  は置換シクロペンタジエニル基を示し、mおよびnは1ないし3の整数である。

15  $R^1$  および  $R^2$  は、炭素数1ないし20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基であって、同一または異なっているが、 $R^1$  および  $R^2$  のシクロペンタジエニル環上の位置および種類は、Mを含む対称面が存在しない位置をとるものとする。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル環にはQに結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素には  
20  $R^1$  若しくは  $R^2$  が存在するものとする。Qは  $(C_5H_4-mR^1m)$  および  $(C_5H_4-nR^2n)$  を架橋するいずれも2価の、炭化水素基、非置換シリレン基、または炭化水素置換シリレン基である。Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである遷移金属を示し、XおよびYは同一または異なっているがよく水素、ハロゲンまたは炭化水素基を  
25 示す。]

化合物 (B) : アルミノキサン

化合物 (C) : 有機アルミニウム化合物

化合物 (D) : 微粒子状担体

また、本発明によれば、化合物 (A) が、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド若しくはジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライドである上記プロピレン系共重合体の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、気相重合プロセスを用いて製造される上記プロピレン系共重合体の製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のプロピレン系共重合体の製造方法のフローシートである。

#### 発明を実施するための最良の形態

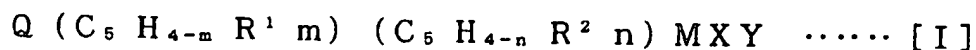
本発明の重要な特徴は、プロピレン系共重合体を特定のメタロセン化合物を用いた担持型触媒系を用いて、45℃以上の温度にて重合した点にある。

この方法で得られたプロピレン系共重合体は、融点が147℃ないし160℃、好ましくは152℃ないし160℃という高立体規則性の共重合体であり、従来のメタロセン化合物を用いた触媒系では得られなかったものである。

本発明における担持型触媒系とは、下記に示した化合物 (A) ,

(B), (C) および (D) を主成分とするものである。

化合物 (A) : 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物



- [式中、 $(C_5H_{4-m}R^1_m)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  は置換シクロペンタジエニル基を示し、 $m$  および  $n$  は 1 ないし 3 の整数である。  
 $R^1$  および  $R^2$  は、炭素数 1 ないし 20 の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基であって、同一または異なっているが、 $R^1$  および  $R^2$  のシクロペンタジエニル環上の位置および種類は、M を含む対称面が存在しない位置をとるものとする。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル環には Q に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素には  $R^1$  若しくは  $R^2$  が存在するものとする。Q は  $(C_5H_{4-m}R^1_m)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  を架橋するいずれも 2 価の、炭化水素基、非置換シリレン基、または炭化水素置換シリレン基である。M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである遷移金属を示し、X および Y は同一または異なっているが、水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。]

化合物 (B) : アルミノキサン

化合物 (C) : 有機アルミニウム化合物

化合物 (D) : 微粒子状担体

- 20 この担持型触媒系を用いて 45℃ 以上の温度にて重合することによって得られる本発明のプロピレン (共) 重合体は、下記に示した (1) ないし (3) のように定義される。

- (1) 融点が 147℃ ないし 160℃、好ましくは 152℃ ないし 160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.05 ないし 1.0% であり、 $\alpha$ ,  $\omega$

## 10

ージエンを0.01ないし2重量%含有し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるプロピレンと $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンのランダム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体。

(2) 融点が100℃ないし160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05  
5 ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%含有するプロピレン系ランダム  
10 ム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体。

(3) 全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、1段目でホモポリプロピレンまたはエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレン  
15 と炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%含有するプロピレン系ランダム共重合体を重合した後、二段目で逐次的にプロピレンとエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、30ないし80重量%共重合させて得られるゴム成分を5ないし70重量%重合し  
20 て得られるプロピレン系ブロック共重合体を主成分とし、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンが、1段目および/または2段目にランダムに共重合されているプロピレン系共重合体。

本発明において使用される $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンとしては、少なくとも、 $\alpha$ 位と $\omega$ 位にビニル結合を有するジエン化合物であれば直鎖構造でも分岐  
25 した構造でもよく、酸素、硫黄、硼素等のヘテロ原子や原子団を含んで

いても良い。例えば、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 10-ウンデカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 13-テトラデカジエン、ジビニルベンゼン等が例示され、好ましくは、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、最も好ましくは1, 9-デカジエンが用いられる。 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンの含有量は、好ましくは0.01ないし0.1重量%である。含有量が多過ぎると、ゲル分が生じてしまい、再溶融してリサイクル使用しにくくなるなどの不都合が生じる。

- 10 本発明において用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、2-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン等が挙げられ、特に好ましくは、1-ブテンが用いられる。

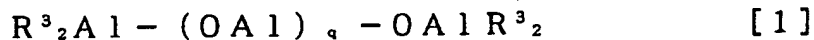
本発明のプロピレン系共重合体(1)ないし(3)は、上記物性を満たすものであればその製法が制限されるものではないが、前述した担持型触媒系を用いて45℃以上の温度で重合することによって好ましく製造することができる。

- 上記担持型触媒系における化合物(A)の例としては、前記した範囲内であればどのような化合物を用いても良いが、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペン
- 20
- 25

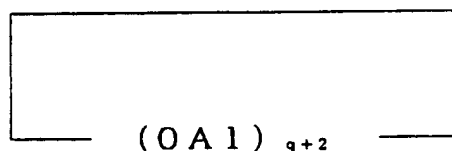
12

タジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタジエニル)  
 ハフニウムジクロライド、ジメチルシリレン (2, 3, 5 -トリメチル  
 シクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタ  
 ジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルシリレンビス (2 -メチル、  
 5 4 -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン  
 ビス (2 -エチル、4 -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド等が挙げられ、特に好ましくは、ジメチルシリレン (2, 3, 5 -ト  
 リメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシク  
 ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドが挙げられる。

10 化合物 (B) のアルミノキサンとは、次の一般式 [1] 若しくは  
 [2] で表される有機アルミニウム化合物である。



15



[2]

20



25

ここで $R^3$ は炭素数が1ないし6、好ましくは1ないし4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-  
5-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいのはアルキル基であり、各 $R^3$ は同一でも異なってもよい。また、 $q$ は4ないし30の整数であり、好ましくは6ないし30、特に好まし  
10-くは8ないし30である。

上記のアルミノキサンは公知の様々な条件下に調整することが可能である。具体的には、以下の方法が例示できる。

- ①トリアルキルアルミニウムをトルエン、エーテル等の有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。
- 15 ②トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。
- ③トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含ませた水分と反応させる方法。
- ④トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、ト  
20 ルエン、エーテル等の有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。
- ⑤トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。
- ⑥シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムを反応  
25 させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法。

化合物(C)の有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウムや、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライドや、メチルアルミノウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブロマイド、イソプロピルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等が挙げられ、1種以上を使用することが可能である。

化合物(D)の微粒子状担体としては、無機担体あるいは有機担体であって、粒子径が1ないし500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは5ないし300 $\mu\text{m}$ の顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用される。

上記微粒子状無機担体としては酸化物が好ましく、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ またはこれらの混合物を例示することができる。これらの中で、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO}$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分として含有する担体が好ましい。該無機酸化物担体は、通常100ないし1,000 $^{\circ}\text{C}$ で1ないし40時間焼成して用いられる。また、焼成するかわりに、例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、クロロシラン等による化学的脱水法を用いることもできる。このうち、担体使用する無機化合物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等またはこれらの混合物、たとえば、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 等が挙げられる。これらの中では、 $\text{SiO}_2$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。



さらに微粒子状有機担体としては、微粒子状有機重合体、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリオレフィンの微粒子状重合体、ポリスチレンなどの微粒子状重合体などを例示することができる。

- 5 本発明において用いられる、化合物(A)：メタロセン、化合物(B)：アルミノキサン、化合物(C)：有機アルミニウム化合物、化合物(D)：微粒子状担体を主成分とする触媒系は、化合物(A)、(B)、(D)を主成分とする担持型触媒成分と、重合時に別途反応系にスキベンジャーとして添加するのが好適な化合物(C)を主成分と  
10 して構成される。

- 上記担持型触媒成分は、好適には(D)の存在のもとに、(A)と(B)を反応させることによって得ることができる。通常、炭化水素可溶のメタロセン化合物とアルミノキサンは、当該メタロセン化合物とアルミノキサンを脱水された担体の上に沈着させることによって所望の担  
15 持触媒に変換される。

- メタロセン化合物とアルミノキサンを担体に加える順序は任意に変えることができる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させたメタロセン化合物を最初に担体に加え、その後でアルミノキサンを加えることができる。また、アルミノキサンとメタロセン化合物を予め反応させたもの  
20 を同時に担体に加えることができる。そして、アルミノキサンを最初に担体に加え、その後でメタロセン化合物を加えることもできる。反応の際の温度は、通常-20ないし100℃、好ましくは0ないし100℃であり、反応に要する時間は、通常0.1分以上、好ましくは1分ないし200分の範囲である。また、担持触媒は、必要により少量のオレフ  
25 インで予備重合してから使用することができる。

予備重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、2つ以上のモノマーを共重合させることもできる。

- 5 このようにして調製された担持型触媒は、好適には、プロピレン系（共）重合用に、スクャベンジャーとして用いられる有機アルミニウム化合物（C）とともに用いられる。

本発明のプロピレン系共重合体の重合方法としては、公知のプロピレン（共）重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサ  
10 ン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、更に、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でプロピレンを（共）重合するスラリー重合法、プロピレンモノマー自身を溶媒として用いるバルク重  
15 合、そしてプロピレン（共）重合を気相中で実施する気相重合法、さらに（共）重合して生成するプロピレン（共）重合体が液状である溶液重合、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスが使用可能である。

- 重合条件は、通常公知のチーグラー系触媒によるオレフィン（共）  
20 重合と同様な重合条件が採用される。すなわち、重合温度は50ないし150℃、好ましくは50ないし100℃の温度にて、重合圧力は大気圧ないし7MPa、好ましくは0.2MPaないし5MPaで、重合時間は通常1分ないし20時間程度である。また、得られるプロピレン系（共）重合体の分子量調整は、前記した重合条件の選択の他、分子量調  
25 節剤である水素を重合系に導入することによっても達成される。

共重合終了後は、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経た後、目的とするプロピレン系共重合体を得る。

本発明のプロピレン系共重合体の135℃のテトラリン中で測定した  
5 固有粘度 $[\eta]$ は0.2ないし10dl/gである。

また、上記のようにして得られた本発明のプロピレン系共重合体は、その230℃における溶融張力(MS)と、21.18N荷重下、230℃にいて測定したメルトフローインデックス(MFR)との間に、

$$10 \quad \log(MS) > -1.28 \times \log(MFR) + 0.44$$

の関係有する。

ここで、230℃における溶融張力(MS)は、メルトテンションテスター2型((株)東洋精機製作所製)を用いて、装置内にてオレフィン(共)重合体組成物を230℃に加熱し、溶融オレフィン(共)重合  
15 体組成物を直径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状ポリプロピレン組成物の張力を測定した値(単位:cN)である。

また、本発明のプロピレン系共重合体は、全プロピレン挿入中の  
20 プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05ないし1.0%である。

2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、 $^{13}\text{C}$ -NMRを利用して、Polymer, 30, 1350(1989年)を参考にして求めた。

また、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンの含有量は、特開平7-138327号公報  
25 および特開平8-92317号公報に記載されているように、 $^{13}\text{C}$ -

NMRを利用して計算により求めたり、重合時に供給したジエンモノマーのモル数と重合終了時の未反応のジエンモノマーのモル数の差から計算によって求めることができる。

本発明のプロピレン系共重合体には、本発明の目的を損なわない  
5 範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、更には種々の合成樹脂を配合する事ができ、通常は加熱溶解混練され、更に粒状に切断されたペレット状態にて各種成形品の製造用に供される。

10

### 実施例

以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

- 15 ・MFR : JIS K 7 2 1 0 に準拠して、表 1 の条件 1 4 ( 2 1 . 1 8 N 荷重下、2 3 0 °C 条件下) で測定した値 ( 単位 : g / 1 0 分 ) 。
- ・固有粘度  $[\eta]$  : 1 3 5 °C のテトラリン中で測定した極限粘度を、オストヴァルト粘度計 ( 三井東圧化学 ( 株 ) 製 ) により測定  
20 した値 ( 単位 : d l / g ) 。
- ・メルトフローレート ( MFR ) : JIS K 7 2 1 0 に準拠して、表 1 の条件 1 4 ( 2 1 . 1 8 N 荷重、2 3 0 °C の条件下) で測定した値 ( 単位 : g / 1 0 分 )
- ・溶融張力 ( MS ) : メルトテンションテスター 2 型 ( ( 株 ) 東洋精機  
25 製作所製) により測定した値 ( 単位 : c N )

- 5      ・融点 ( $T_m$ ) : DSC 7 型示差走査熱量分析計 (パーキン・エルマー社製) を用いてオレフィン (共) 重合体組成物を室温から  $30^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温条件下  $230^\circ\text{C}$  まで昇温し、同温度にて  $10$  分間保持後、 $-20^\circ\text{C}/\text{分}$  にて  $-20^\circ\text{C}$  まで降温し、同温度にて  $10$  分間保持した後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温条件下で融解時のピークを示す温度を融点とした。
- 10      ・結晶化温度 ( $T_c$ ) : DSC 7 型示差走査熱量分析計 (パーキン・エルマー社製) を用いてオレフィン (共) 重合体組成物を室温から  $30^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温条件下  $230^\circ\text{C}$  まで昇温し、同温度にて  $10$  分間保持後、 $-20^\circ\text{C}/\text{分}$  にて  $-20^\circ\text{C}$  まで降温し、同温度にて  $10$  分間保持した後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温条件下で  $230^\circ\text{C}$  まで昇温し、同温度にて  $10$  分間保持後、 $-80^\circ\text{C}/\text{分}$  にて  $150^\circ\text{C}$  まで降温し、さらに  $150^\circ\text{C}$  からは  $-5^\circ\text{C}/\text{分}$  にて降温しながら結晶化時の最大ピークを示す温度を測定した値 (単位:  $^\circ\text{C}$ ) 。
- 15      ・分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) :  $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$  はそれぞれ次のような方法に従ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定結果に基づき算出する。すなわち、ポリマー濃度  $0.05$  重量% の  $o$ -ジクロロベンゼン溶液を用い、
- 20      カラムは混合ポリスチレンゲルカラム (たとえば東ソー (株) 社製 PS K gel GMH6-HT) を使用し、 $135^\circ\text{C}$  にて測定することによって求める。測定装置としては、例えばウォーターズ社製 GPC-150C が用いられる。
- 25      ・熱安定性 : プロピレン系共重合体  $100$  重量部に対して、 $2, 6$ -ジ

## 20

ーｵｰﾌﾞﾁﾙｰｵｰｸﾚｿｰﾙ0.1重量部、およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、混合物をスクルー径40mmの押出造粒機を用いて230℃にて熔融混練、造粒し、プロピレン系共重合体のペレットを調整する。

- 5 熱安定性としては、得られたペレットおよびこのペレットを上記の押出造粒機を用いて熔融混練、造粒を更に2回繰り返して最終的に得られたペレットのメルトフローレート (MFR) (単位: g/10分) を JIS K 7210 表1の条件14に準じて測定し、最終ペレットの MFRと最初に得られたペレットのMFRとの差 (最終ペレットMFR
- 10 -最初のペレットMFR =  $\Delta$ MFR) を算出した。差 ( $\Delta$ MFR) が小さい程、熱安定性が良好であることを示す。

## &lt;実施例1&gt;

## [担持型触媒の調製]

- 15 十分に乾燥し、N<sub>2</sub>置換した500mlのフラスコに、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドを 0.39g (0.889mmol)、メチルアルミノキサンのトルエン希釈品をAl原子換算で267mmolを加え、10分間反応させた。
- 20 その後、800℃で8時間焼成したシリカ (グレース・デビソン) を 10g加え、10分間攪拌した。その後に、容器の頂部から真空を適用しながら、N<sub>2</sub>のわずかな流れを底部から加えた。9時間の間、溶媒を蒸発させながらその混合物を70℃で加熱した。その乾燥した固体を室温下で一晩冷却した。十分に乾燥し、N<sub>2</sub>置換した500mlのフラス
- 25 コに、このようにして得られた固体触媒およびイソペンタンを250

ml 加え、0℃に冷却した。

その後、エチレンを80 ml/minの流量で4時間連続的に加えて予備重合を行った。その後、上澄み液をデカントし、さらに100 mlのイソペンタンで4回デカント洗浄した。さらに室温にて2時間真空乾燥して35 gの担持型触媒を調製した。

#### [プロピレン系共重合体の製造]

十分にN<sub>2</sub>置換された15 Lオートクレーブにトリエチルアルミニウムを12 mmol加え、1,9-デカジエンを2 g (14.5 mmol)加えた。その後、液化プロピレンを8 L加え、50℃に昇温し10分攪拌した。ヘキサンスラリーとした上記のようにして調製された2.18 gの担持型触媒を、2 Lの液化プロピレンで洗浄しながら圧入することによって重合を開始し50℃にて2時間重合した。得られたパウダーは1.8 Kgであった。このようにして得られた、プロピレンと1,9-デカジエンの共重合体を分析したところ、融点が155.8℃、結晶化温度が114.8℃、1,9-デカジエンの含有量が、0.01重量%、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.4%で、溶融張力が0.6 cNであった。またMFRは9.5 g/10 minであり、Mw/Mnは、2.5であった。かさ密度は、0.43 g/mlであった。

#### 20 [熱安定性の評価]

最初のペレットのMFRが、9.5 g/10 min、最終のペレットのMFRが9.7 g/10 minであった。その結果ΔMFRは0.2であり、熱安定性が非常に優れている事がわかった。

#### 25 <実施例2>

## 〔プロピレン系共重合体の製造〕

十分にN<sub>2</sub>置換された15Lオートクレーブにトリエチルアルミニウムを12mmol加え、1,9-デカジエンを3.4g(24.6mmol)加えた。その後、液化プロピレンを8L加え、50℃に昇温し  
5 10分攪拌した。ヘキサンスラリーとした実施例1のようにして調製された2.1gの担持型触媒を、2Lの液化プロピレンで洗浄しながら圧入することによって重合を開始し50℃にて2時間重合した。得られたパウダーは1.9Kgであった。このようにして得られた、プロピレンと1,9-デカジエンの共重合体を分析したところ、融点が156.6  
10 ℃、結晶化温度が114.9℃、1,9-デカジエンの含有量が、0.02重量%、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.4%で、溶融張力が7.5cNであった。またMFRは1.0g/10minであり、Mw/Mnは、2.6であった。かさ密度は、0.43g/mlであった。

15

## &lt;比較例1&gt;

## 〔担持型触媒の調製〕

メタロセンとして、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエ  
20 ニル)ジルコニウムジクロライドの代わりにジメチルシリレンビス(2-メチル,4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は、実施例1と同様にして担持型触媒を調製した。

## 〔プロピレン系共重合体の製造〕

十分にN<sub>2</sub>置換された15Lオートクレーブにトリエチルアルミニウムを12mmol加え、1,9-デカジエンを2.0g(14.5m  
25 ムを12mmol加え、1,9-デカジエンを2.0g(14.5m



## 23

mol) 加えた。その後、液化プロピレンを8 L 加え、50℃に昇温し10分攪拌した。ヘキサンスラリーとした上記のようにして調整された2.0 gの担持型触媒を、2 Lの液化プロピレンで洗浄しながら圧入することによって重合を開始し50℃にて2時間重合した。得られたパウダーは2.0 Kgであった。このようにして得られた、プロピレンと1,9-デカジエンの共重合体を分析したところ融点が144.2℃、結晶化温度が106.7℃、1,9-デカジエンの含有量が、0.01%、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.6%で、溶融張力が5.9 cNであった。

10 またMFRは1.1 g/10 minであり、Mw/Mnは、2.7であった。かさ密度は、0.40 g/mlであった。

## &lt;比較例2&gt;

## [プロピレン重合体の製造]

15 十分にN<sub>2</sub>置換された15 Lオートクレーブに液化プロピレンを8 L 加え、50℃に昇温し10分攪拌した。ヘキサンスラリーとした実施例1にて調製された2.3 gの担持型触媒を、2 Lの液化プロピレンで洗浄しながら圧入することによって重合を開始し50℃にて2時間重合した。得られたパウダーは0.6 Kgであった。このようにして得られた、プロピレン重合体の溶融張力が0.2 cNであった。またMFRは

20 9.6 g/10 minであり、Mw/Mnは、2.4であった。かさ密度は、0.40 g/mlであった。

以上の実施例と比較例の対比によっても明らかなように、本発明の特定のメタロセン化合物以外の担持型触媒系を用いた場合には、45℃以上の重合温度での条件では、溶融張力や分子量等の物性において優れた

25

24

ものが得られないことがわかる。

#### 産業上の利用性

本発明によれば、特定のメタロセン触媒系を用いて、実用的な重合温度  
5 度においても高い立体規則性を有し、かつポリマー中の異種結合量が高度に制御され、分子量分布が狭く、かつ溶融張力が高く、かつ熱安定性を有し、さらには低いMFRかつ粒子性状の優れたプロピレン系共重合体  
10 体得られる。

10

15

20

25

## 25

## 請求の範囲

(1) 融点が147℃ないし160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05  
5 ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるプロピレンと $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンのランダム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体。

(2) 融点が152℃ないし160℃である請求項1記載のプロピレン  
10 系共重合体。

(3) 融点が100℃ないし160℃、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05  
ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有  
15 し、 $M_w/M_n$ が1.5ないし3.8であるエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%含有するプロピレン系ランダム共重合体を主成分とするプロピレン系共重合体。

20 (4) 全プロピレン挿入中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.05ないし1.0%であり、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジエンを0.01ないし2重量%含有し、1段目でホモポリプロピレンまたはエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、0.1ないし15重量%  
25 含有するプロピレン系ランダム共重合体を重合した後、二段目で逐次的

にプロピレンとエチレン若しくは炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン、若しくはエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンを同時に、30ないし80重量%共重合させて得られるゴム成分を5ないし70重量%重合して得られるプロピレン系ブロック共重合体を主成分とし、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンが、1段目および／または2段目にランダムに共重合されているプロピレン系共重合体。

(5)  $\alpha$ -オレフィンが、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項2または3記載の10 プロピレン系共重合体。

(6)  $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンが、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンおよび1, 9-デカジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし4のいずれか1項記載のプロピレン系共重合体。

15

(7)  $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンが、1, 9-デカジエンである請求項1ないし4のいずれか1項記載のプロピレン系共重合体。

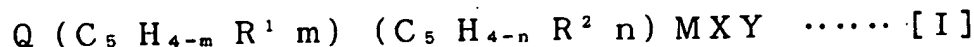
(8)  $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンの含有量が、0.01重量%以上0.05重量%未満である請求項1ないし6のいずれか1項記載のプロピレン系共重合体。

(9) 下記に示した化合物(A)、(B)、(C)および(D)を主成分とする触媒系を用いて45℃以上の温度にて重合することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載のプロピレン系共重合体の製造

25

方法。

化合物 (A) : 下記一般式 [I] で表される遷移金属化合物



[式中、 $(C_5H_{4-m}R^1_m)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  は置換シクロペンタジエニル基を示し、m および n は 1 ないし 3 の整数である。

$R^1$  および  $R^2$  は、炭素数 1 ないし 20 の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基であって、同一または異なっているが、 $R^1$  および  $R^2$  のシクロペンタジエニル環上の位置および種類は、M を含む対称面が存在しない位置をとるものとする。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル環には Q に結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素には  $R^1$  若しくは  $R^2$  が存在するものとする。Q は  $(C_5H_{4-m}R^1_m)$  および  $(C_5H_{4-n}R^2_n)$  を架橋するいずれも 2 価の、炭化水素基、非置換シリレン基、または炭化水素置換シリレン基である。M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである遷移金属を示し、X および Y は同一または異なっているが水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。]

化合物 (B) : アルミノキサン

化合物 (C) : 有機アルミニウム化合物

化合物 (D) : 微粒子状担体

20

(10) 化合物 (A) が、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド若しくはジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライドである請求項 8

28

記載のプロピレン系共重合体の製造方法。

(11) 気相重合プロセスを用いて製造される請求項9または10記載  
のプロピレン系共重合体の製造方法。

5

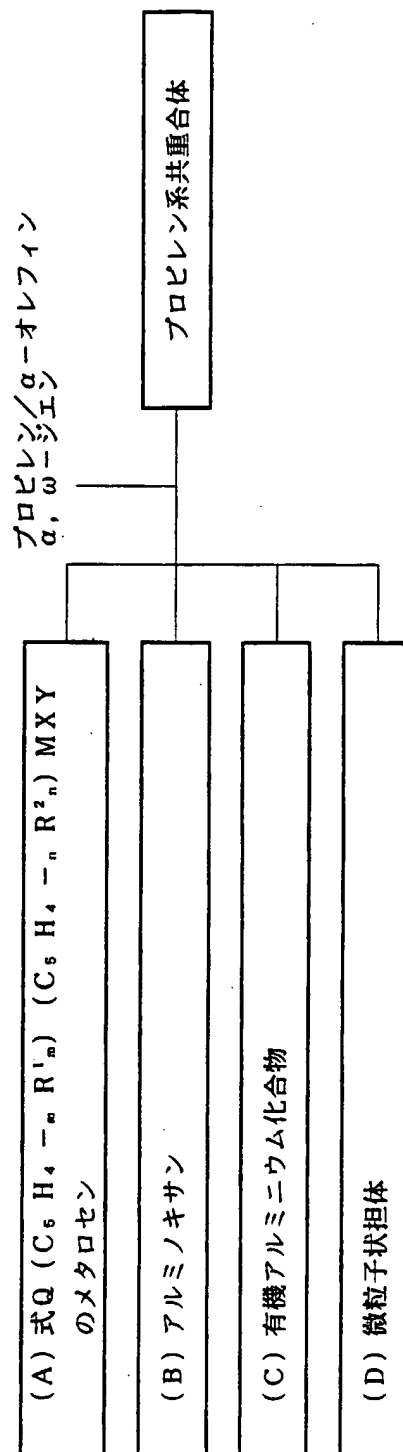
10

15

20

25

## 第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03945

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08F210/06, C08F297/08, C08F4/642

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08F10/00-10/14, 210/00-210/18, 297/06-297/08, 4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-138327, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 May, 1995 (30. 05. 95), Claims ; Par. Nos. [0041] to [0047] (Family: none)	1-11
A	JP, 08-092317, A (Showa Denko K.K.), 9 April, 1996 (09. 04. 96), Claims ; Par. Nos. [0026] to [0046] (Family: none)	1-11
A	JP, 07-165814, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 June, 1995 (27. 06. 95), Claims ; Par. Nos. [0039] to [0047] (Family: none)	1-11
A	JP, 04-025514, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 29 January, 1992 (29. 01. 92), Claims ; page 4, lower left column, line 14 to page 5, lower left column, line 14 & EP, 476148, A & US, 5219968, A & DE, 69112322, E	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 30 September, 1998 (30. 09. 98)	Date of mailing of the international search report 13 October, 1998 (13. 10. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C08F210/06, C08F297/08, C08F4/642		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C08F10/00-10/14, 210/00-210/18, 297/06-297/08, 4/60-4/70		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-138327, A (三井東圧化学株式会社), 30. 5月. 1995 (30. 05. 95), 特許請求の範囲、第 [0041] - [0047] 欄 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 08-092317, A (昭和電工株式会社), 9. 4月. 1996 (09. 04. 96), 特許請求の範囲、第 [0026] - [0046] 欄 (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30. 09. 98	国際調査報告の発送日 13.10.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 杉原 進	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

## C (続き) . . . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 07-165814, A (三井東圧化学株式会社), 27. 6月. 1995 (27. 06. 95), 特許請求の範囲、第 [0039] - [0047] 欄 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 04-025514, A (三井東圧化学株式会社), 29. 1月. 1992 (29. 01. 92), 特許請求の範囲、第4頁左下欄第14行-第5頁左下欄第14行 & E P, 476148, A&US, 5219968, A&DE, 6 9112322, E	1-11